



A32188 PCT USA - 070255.0514

## PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant : Wolfgang Held

Serial No. : 09/252, 507

Group Art Unit: 3747

Filed : February 18, 1999

For : SPARK-IGNITED INTERNAL COMBUSTION  
ENGINE OXIDE GAS ABSORBING  
ARRANGEMENT AND METHOD

**CLAIM FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. § 119**

## Assistant Commissioner for Patents

Washington, D.C. 20231

Sir:

A claim for priority is hereby made under the provisions of 35 U.S.C. § 119 for the above-identified continuation application of International Application PCT/EP97/04306 filed August 7, 1997, claiming priority of German Application No. 9196 33 049.1 filed August 19, 1996. These applications are listed in the declaration to the application, Serial No. 09/252,507, filed February 18, 1999. A certified copy of the German application is enclosed. 

~~Respectfully submitted,~~

Ronald B. Hildreth  
Patent Office Reg.

Patent Office Reg. No. 19,498

(212) 408-2544

(212) 703-2511

APR 09 1999

Attorney for Applicants  
TECHNOLOGY CENTER 3700

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



## Bescheinigung

Die VOLKSWAGEN Aktiengesellschaft in Wolfsburg/Deutschland  
hat eine Patentanmeldung unter der Bezeich-  
nung

"Fremdgezündete Brennkraftmaschine mit einem NOx-  
Absorber"

am 19. August 1996 beim Deutschen Patent- und Markenamt  
eingereicht.

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue  
Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patent-  
anmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig  
das Symbol F 01 N 3/10 der Internationalen Patentklassifikation  
erhalten.

München, den 28. Dezember 1998  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

Aktenzeichen: 196 33 049.1

RECORDED  
RECORDED

APR 09 1999

Joost TECHNISCHE STENOGRAFIE



## **Fremdgezündete Brennkraftmaschine mit einem NOx-Absorber**

Die Erfindung betrifft fremdgezündete Brennkraftmaschine gemäß dem Oberbegriff des Patentanspruchs 1 sowie Verfahren zum Entfernen von Stickoxiden aus einem Abgasstrom einer fremdgezündeten Verbrennungskraftmaschine.

Aus der US 4,755,499 ist die reversible Speicherung von Stickoxiden und Schwefeloxiden z. B. aus Abgasen von Kraftfahrzeugen bekannt, wobei der Absorber durch Erhitzen in einer reduzierenden Atmosphäre regeneriert wird. Hierbei tritt gleichzeitig eine Reduktion der Stickoxide ein.

Ein solcher Speicherkatalysator ist in der EP 0 580 389 A für den Einsatz bei Kraftfahrzeugen näher beschrieben, wobei auch hier hohe Temperaturen (über 500 °C) für die Regeneration des Absorbers notwendig sind. Hierdurch ist der Einsatz des Speicherkatalysators nur bei Kraftfahrzeugen möglich, die eine hohe Abgastemperatur haben, d. h. insbesondere bei Kraftfahrzeugen mit einem Otto-Motor. Jedoch ist auch hier der Einsatz nur bedingt möglich, da unter bestimmten Betriebsbedingungen der Verbrennungskraftmaschine, wie sie beispielsweise im Stadtverkehr gegeben sind, durch die Beschleunigungsphasen ein hoher Stickoxidausstoß erfolgt, nicht jedoch lang anhaltend eine hohe Temperatur erreicht wird, die für die Regeneration des Absorbers, insbesondere von Schwefeloxiden, erforderlich ist.

Aufgabe der Erfindung ist es, einen insbesondere für den Einsatz mit Dieselbrennkraftmaschinen bzw. direkteinspritzenden Otto-Motoren geeigneten Absorber für Stickoxide sowie ein entsprechendes Verfahren zur Verfügung zu stellen, mit denen auch bei niedrigen Abgastemperaturen ein Regenerieren des Absorbers möglich sein soll.

Bei dem eingangs beschriebenen Absorber wird diese Aufgabe gelöst mit den kennzeichnenden Merkmalen des Anspruchs 1, hinsichtlich des Verfahrens wird die Aufgabe gelöst mit dem Verfahren gemäß Anspruch 27.

Die Unteransprüche zeigen bevorzugte Ausführungsformen, mit denen insbesondere auch bei sehr niedrigen Abgastemperaturen, wie sie beispielsweise bei direkteinspritzenden Verbrennungskraftmaschinen vorliegen, ein Regenerieren des Absorbers ermöglicht ist.

Erfnungsgemäß können die üblichen absorbierenden Materialien eingesetzt werden, wie sie beispielsweise in der US 4,755,499, aber auch in der EP 0 580 389 A oder WO 94-04258 beschrieben sind. All diesen Speichermaterialien ist gemeinsam, daß sie eine erhöhte Arbeitstemperatur haben, wobei insbesondere beim Regenerieren (insbesondere beim Entfernen der Schwefeloxide) eine noch höhere Temperatur erforderlich ist. Bei den meisten Speichermedien dieser Art werden Temperaturen im Bereich von 150 °C bis 700 °C, insbesondere Temperaturen oberhalb 300 °C benötigt. Solche Temperaturen treten bei Kraftfahrzeugen mit Otto-Motoren üblicherweise auf, sind jedoch bei Dieselfahrzeugen und insbesondere bei direkteinspritzenden Verbrennungskraftmaschinen verhältnismäßig selten.

Die bevorzugten NOx-Speichermaterialien zeichnen sich also dadurch aus, daß sie unter nettooxidierenden Bedingungen (stöchiometrischer Überschuß an Oxidationsmitteln), wie sie im Abgas von Mager-Motoren vorliegen, Stickoxide zwischenspeichern und bei einer Verringerung des Sauerstoffüberschusses reduzieren können. Hierzu sind die NOx-Speicherkatalysatoren üblicherweise auch edelmetallbeschichtet, insbesondere mit den üblichen Edelmetallbeschichtungen für Dreiwegekatalysatoren. Die Regeneration des mit NOx beladenen Speichermaterials erfolgt dann vorteilhaft bei  $\lambda \leq 1$  in einer Regenerierphase.

Üblicherweise laufen an den NOx-Speicherkatalysatoren verschiedene Reaktionen nacheinander bis gleichzeitig ab, wobei die wichtigsten Reaktionen

- Oxidation des NO im Abgas zur NO<sub>2</sub>
- Speicherung des NO<sub>2</sub> als Nitrat

- Zersetzung des Nitrats
- Reduktion des zurückgebildeten  $\text{NO}_2$  zu Stickstoff und Sauerstoff

sind.

Wie oben beschrieben, ist der Verlauf der Reaktionen unter anderem abhängig von der Temperatur des Katalysators, aber auch von der Konzentration der Reaktionspartner am aktiven Zentrum des Katalysators und der Strömungsgeschwindigkeit des Gases.

Erfnungsgemäß hat es sich nun gezeigt, daß mit verschiedenen Faktoren, die miteinander kombinierbar sind, es auch mit nur geringem Aufwand möglich ist, die bekannten Abgasabsorber zu optimieren, so daß sie insbesondere für direkteinspritzende Verbrennungskraftmaschinen eingesetzt werden können. Die wesentlichen Merkmale sind hierbei:

- Verringerung der Wandstärke des Trägerkörpers, auf dem die Absorptionsschicht aufgebracht ist, auf  $\leq 160 \mu\text{m}$ , insbesondere  $\leq 140 \mu\text{m}$ ;
- Verwendung von Metallträgern, vorteilhaft mit einer Wandstärke  $\leq 50 \mu\text{m}$ , vorzugsweise  $\leq 40 \mu\text{m}$  und insbesondere  $\leq 30 \mu\text{m}$ ; und/oder
- Heizen des Absorbers auf eine Temperatur oberhalb der Temperatur des Abgasstromes.

Erfnungsgemäß hat es sich gezeigt, daß bei der Verwendung dünnwandiger keramischer Träger für die Absorptionsschicht, d. h. insbesondere von Trägerkörpern mit einer Wandstärke  $\leq 0,14 \text{ mm}$ , nicht nur ein schnellerer Temperaturanstieg der Absorptionsschicht möglich ist, sondern auch eine dickere Absorptionsschicht eingesetzt werden kann. Hierdurch wird zweierlei erreicht: zum einen können auch kurze Hochtemperaturphasen zum Regenerieren ausgenutzt werden, da die Speicherschicht schneller die höhere Temperatur annimmt, und zum anderen kann durch Auftragen einer dickeren Absorptionsschicht eine höhere Speicherkapazität erreicht werden, so daß über die längere Speicherfähigkeit des Absorbers beim Betrieb der Verbrennungskraftmaschine eine längere

Zeitspanne verstreichen kann, bis der Speicher zu Regenerieren ist, so daß trotz der seltener auftretenden Temperaturspitzen im Abgasstrom von verbrauchsoptimierten Verbrennungskraftmaschinen kein Durchschlagen des Speichers (Erreichen der Sättigungsgrenze) erfolgt.

Erfnungsgemäß sind insbesondere Absorber mit einem Trägerkörper aus Metallfolie geeignet, wobei die Metallfolie vorteilhaft noch als Widerstandsheizung geschaltet werden kann, so daß auch bei niedrigen Abgastemperaturen der Absorber auf die notwendige Regenerationstemperatur durch Leiten eines elektrischen Stromes durch den Metallträgerkörper gebracht werden kann. Außerdem lassen sich bei der Verwendung eines Metallträgerkörpers die Kanäle, die mit der Absorptionsschicht beschichtet sind, unterschiedlich gestalten, so daß beispielsweise eine Verwirbelung (turbulente Strömung) des Abgasstromes in den Kanälen gezielt einstellbar ist.

Besonders vorteilhaft werden erfungsgemäß für den Absorber Trägerkörper mit unterschiedlichen Kanalabschnitten eingesetzt, wobei z. B. ein mittlerer Bereich der Kanäle zur Erzielung einer turbulenten Strömung verändert ist. Dies ist beispielsweise durch eine Veränderung des Kanalquerschnitts oder aber durch eine Verdrehung bzw. Verwindung der Kanäle möglich. Hierdurch läßt sich der Trägerkörper gezielt für besonders günstige Reaktionsbedingungen entlang der Strömungskanäle anpassen. Eine weitere Besonderheit des Trägerkörpers ist neben der möglichen unterschiedlichen Zahl an Kanälen in Strömungsrichtung und dem Einbringen von Querschnittsänderungen entlang der Strömungsrichtung auch das Segmentieren des Trägerkörpers, wobei z. B. ein Segment mit Absorptionsschicht nahe des Motorauslasses und ein weiteres Segment mit Absorptionsschicht etwas entfernt angeordnet wird. Hierdurch lassen sich auch bei unterschiedlichsten Fahrbedingungen auch bei verbrauchsoptimierten Motoren gute NOx-Reinigungswerte erzielen.

Erfnungsgemäß hat es sich gezeigt, daß der NOx-Speicher besonders gute Absorptions- und Desorptionseigenschaften hat, wenn die Strömungskanäle für das Abgas in einem mittleren Bereich zur Erzielung einer turbulenten Strömung verwirbelt sind, wohingegen der Einlaßbereich und der Auslaßbereich nicht diese eine turbulente Strömung besonders begünstigende Struktur haben. Als einfachstes Mittel zur Erzeugung einer solchen turbulenten Strömung ist beispielsweise ein Übergang von einem großen zu einem kleinen

Durchmesser in den Kanälen, jedoch auch eine Verdrehung des gesamten Körpers in diesem Bereich ist geeignet zur Erzeugung der Turbulenzen. Die besonders günstigen Eigenschaften werden vermutlich durch eine Trennung der einzelnen Reaktionsschritte zur Stickoxidreduktion auf einzelne Segmente des Trägerkörpers erreicht, wobei der veränderte mittlere Bereich gegenüber dem unveränderten mittleren Bereich bessere Reaktionsbedingungen gewährleistet.

Für die Erzielung besonders guter Umsätze hat die Absorptionsschicht eine vergrößerte Oberfläche von mindestens  $20 \text{ m}^2/\text{g}$ , insbesondere mindestens  $40 \text{ m}^2/\text{g}$ . Vorteilhaft hat die Absorptionsschicht vorzugsweise ein Porenvolumen von mindestens  $0,2 \text{ cm}^3/\text{g}$  und insbesondere mindestens  $0,4 \text{ cm}^3/\text{g}$ , wobei auch eine bimodale Porengrößenverteilung geeignet ist mit Mikroporen und Makroporen. Dies wird beispielsweise durch die Wahl einer bestimmten Partikelgröße für die Bildung der Absorberoberfläche erreicht, wobei auch Mischungen oder bestimmte Verteilungen unterschiedlicher Partikelgrößen geeignet sind.

Als Absorptionsoberfläche eignet sich insbesondere  $\gamma$ -Aluminiumoxid, das mit einem oder mehreren Elementen aus der Gruppe der Alkalimetalle, Erdalkalimetalle, seltenen Erden und/oder Lanthan beladen ist. Auch Kupfer und Mangan sind geeignete Elemente. Die Elemente liegen üblicherweise als Oxid, aber auch als Carbonat oder Nitrat vor, wobei die Speicherwirkung durch Bildung entsprechender Nitrate und Sulfate erzielt wird, die dann unter den entsprechenden Reaktionsbedingungen wieder zu Oxiden oder Carbonaten überführt werden. Hierdurch ist es möglich, NOx und/oder SOx insbesondere aus einem Abgas, das mindestens 1 % Sauerstoff enthält, zu absorbieren.

Wie beschrieben, werden die absorbierten Stoffe insbesondere durch erhöhte Temperaturen und in reduzierender Atmosphäre wieder freigesetzt. Hierzu ist es vorteilhaft, wenn im Abgas die Sauerstoffkonzentration ermittelt wird, wobei dann die Sauerstoffkonzentration oder eine mit der Sauerstoffkonzentration in bekannter Beziehung stehende Größe zur Steuerung des Absorptions- bzw. Desorptionsvorganges herangezogen werden kann. Entsprechendes gilt auch für die Temperatur des Abgasstroms, wobei entscheidend die Temperatur der Absorptionsschicht ist, die unmittelbar oder mittelbar bestimmt wird. So kann die Temperatur beispielsweise durch Messung der Temperatur des Abgasstroms bzw. des Trägerkörpers gemessen werden;

auch eine Temperaturbestimmung über ein Kennfeld der Verbrennungskraftmaschine ist möglich.

Mit der vorliegenden Erfindung lassen sich Absorptionsschichten in einer Dicke von mindestens 50  $\mu\text{m}$ , insbesondere mindestens 70  $\mu\text{m}$  und besonders vorteilhaft mindestens 90  $\mu\text{m}$  herstellen (durchschnittliche Schichtdicke eines Querschnitts; Werte gelten für Keramik, bei Metall gelten die halben Werte) wobei sich diese Schichtdicke der Absorptionsschicht über vorzugsweise mindestens 50 % und insbesondere mindestens 80 % des Absorbers erstreckt. Solche Schichtdicken ermöglichen gegenüber den herkömmlichen Absorbern eine höhere Speicherkapazität und damit die oben beschriebenen längeren Intervalle bis zur Regeneration.

Gemäß dem mit zur Erfindung gehörenden Verfahren kann das Regenerieren vorteilhaft dann erfolgen, wenn die Betriebsbedingungen der Verbrennungskraftmaschine eine entsprechend hohe Temperatur des Abgasstroms und damit der Absorptionsschicht bewirken. Erfindungsgemäß ist jedoch eine Zusatzheizung der Absorptionsschicht vorgesehen, die insbesondere über die Gemischbildung, aber auch elektrisch erfolgt. Bevorzugte Beheizungsmaßnahmen sind Zündungsmaßnahmen, Veränderung des  $\lambda$ , Absenken des  $\lambda$  auf  $< 1$  und Senkundärluftzugabe zum Erzeugen von Exothermie an einem Oxidationskatalysator bzw. über eine Zündeinrichtung sowie Beheizen des Katalysators durch einen Brenner. Besonders vorteilhaft ist hierbei wieder ein segmentierter Absorber, der dann reaktionsspezifisch beheizt wird. So kann beispielsweise nur ein stromabwärts angeordneter Absorberbereich beheizt werden, insbesondere bei einer deutlichen räumlichen Trennung der Absorbersegmente (siehe oben). Auch hier ist die elektrische Beheizung wieder besonders vorteilhaft, aber auch eine Kraftstoffeinspritzung in den Abgasstrom bzw. ein Brenner. Durch die Anordnung einzelner Segmente für Einzelreaktionen in unterschiedlichem Abstand zum Auslaßventil in motornaher und motorferner Position lässt sich außerdem eine thermische Alterung des Absorbers vermindern (neben dem Vorteil der besonders günstigen Reaktionstemperaturen in einzelnen Absorberbereichen).

Da für die Freisetzung und Umsetzung des NOx aus dem Speicher und die Freisetzung der Schwefeloxide aus dem Speicher unterschiedliche Temperaturen notwendig sind (beim letzteren höhere), kann außerdem so verfahren werden, daß ein Desorption der

Schwefeloxide (die insbesondere als Sulfat vorliegen) in größeren Zeitspannen bzw. bei Bedarf vorgenommen wird, so daß der Speicher nur gelegentlich auf die hohen Temperaturen erhitzt wird, die für eine Desorption der Schwefeloxide notwendig sind. Auch hierdurch wird einer frühzeitigen Alterung des Speichers entgegengewirkt, so daß eine besonders gute Langzeitstabilität des Absorbers erreicht wird. Im übrigen bedient sich das Verfahren der oben bei dem Absorber und im Ausführungsbeispiel beschriebenen Maßnahmen, wie auch die beim Verfahren und im Ausführungsbeispiel beschriebenen Merkmale bei dem eingangs beschriebenen Absorber eingesetzt werden können.

Die Erfindung wird im folgenden anhand eines Ausführungsbeispiels und einer Zeichnung näher beschrieben.

Die Zeichnung zeigt den Absorber in einem Abgassystem einer Brennkraftmaschine (Ottomotor).

Ein Absorber 1 sitzt in einem Abgasstrang 2 einer fremdgezündeten Verbrennungskraftmaschine 3 mit direkter Kraftstoffeinspritzung, deren Betrieb über ein Motormanagement 4 gesteuert wird. Das Motormanagement 4 wirkt hierzu auf eine Einspritzpumpe 5, die Kraftstoff von einem (nicht dargestellten) Tank 6 zu einer Einspritzdüse 7 fördert. Außerdem erfolgt über das Motormanagement 4 über die Zündkerze 18 auch die Zündung des Kraftstoff-Luftgemisches im Zylinder (wobei die Zündspule nicht dargestellt ist). Übersichtshalber sind die verschiedensten zu dem Motormanagement 4 führenden üblichen Zu- und Ableitungen nicht dargestellt.

In dem Abgasstrang 2 ist ferner noch ein Dreiwegekatalysator 8 stromabwärts von dem Absorber 1 angeordnet, auch eine Anordnung des Dreiwegekatalysators 8 stromaufwärts des Absorbers 1 ist möglich.

Der Absorber 1 ist aus zwei Metallfolien aufgebaut, von denen die eine gewellt mit einer glatten Folie verbunden (an den Wellenbergen verlötet) ist. Durch Zusammenrollen dieser mehrlagigen Folie erhält man einen zylindrischen Körper mit einer Vielzahl von sich in ihm axial erstreckenden Kanälen. Ferner wurde der Trägerkörper des Absorbers in einem mittleren Bereich 15 um seine Längsachse gedreht, so daß hier die einzelnen Kanäle 16

verengt und gewunden sind. Eine ähnlich wirkende Turbulenzen bildende Struktur lässt sich auch mit einer Querwellung in einer oder beiden der Metallfolien erreichen.

Die Metallfolie enthält wenige Prozent Aluminium und wird anoxidiert, damit ein  $\gamma$ -aluminiumoxidhaltiger washcoat besser auf der Metallfolie haftet. Der Aluminiumoxid-washcoat enthält ferner die Elemente Natrium, Barium, Cer und Lanthan, die als Salze (Nitrate, Oxide, Hydroxide) auf das Aluminiumoxid aufgezogen sind. Durch Tränken des gewickelten Trägerkörpers mit dem washcoat und anschließendes Brennen erhält man den Absorber. Zusätzlich wird der Absorber mit einer platin- und rhodiumhaltigen Lösung (zusätzlich oder anstatt des Rhodiums kann die Lösung auch Palladium enthalten) getränkt, aus der dann die entsprechenden Edelmetalle als solche freigesetzt werden. Diese Edelmetallbeschichtung entspricht einer Dreiwegekatalysator-Beschichtung. Der so gehaltene Absorber wird elektrisch kontaktiert und so in ein Gehäuse eingesetzt, daß ein Stromfluß durch ihn gegen Masse (das Gehäuse) möglich ist. Die elektrische Kontaktierung 9 ist andererseits mit der Steuerung 4 verbunden. Außerdem ist in den Trägerkörper noch ein Temperaturfühler 10 eingesetzt, der ebenfalls zu der Steuerung 4 führt.

Stromaufwärts von dem Absorber 1 ist eine Breitbandlambdasonde 11 in das Abgasrohr eingesetzt, die wiederum ihre der im Abgasstrom vorliegenden Sauerstoffkonzentration proportionalen Werte an die Steuerung 4 weitergibt. Außerdem ist stromaufwärts der Lambdasonde 11 eine Kraftstoffeinspritzung 12 vorgesehen, die entsprechend von Steuerbefehlen aus der Steuerung 4 mit Kraftstoff versorgt wird. Zwischen dem Absorber 1 und dem nachgeschalteten Katalysator 8 ist eine Lufteindüsung 13 vorgesehen, die Luft von einer von der Steuerung 4 gesteuerten Pumpe 14 erhält.

Die Verbrennungskraftmaschine 3 ist vom Typ eines direkteinspritzenden Ottomotors, dessen Abgasstrom normalerweise einen hohen Sauerstoffüberschuss und eine Temperatur um 200 °C bis 500 °C hat.

Im Betrieb der Brennkraftmaschine werden im Abgas vorhandene Stickoxide und Oxide des Schwefels in der Absorptionsschicht des Absorbers 1 eingelagert, wobei gleichzeitig eventuell vorhandene oxidierbare Bestandteile (meist Kohlenwasserstoffe) durch die Edelmetallbeschichtung des Absorbers 1 oxidiert werden. Bei Erreichen der Sättigungsgrenze oder aber in vorbestimmten Zeitintervallen (auch andere

Steuerungsgrößen sind möglich, wie beispielsweise eine NOx-Bestimmung im Abgas nach dem Absorber) ist der Absorber zu regenerieren d. h. von dem beispielsweise als Bariumnitrat eingelagerten NOx zu befreien. Gleichzeitig können hierbei auch (beispielsweise als Bariumsulfat) eingelagerte Oxide des Schwefels entfernt werden. Hierzu wird von dem Steuergerät 4 über den Temperaturfühler 10 geprüft, ob die Temperatur der Absorberbeschichtung für ein Regenerieren hoch genug ist. Sofern die Temperatur unter 500 °C liegt, wird über die Kraftstoffeindüsung 12 in den Abgasstrom Kraftstoff eingedüst, der mit dem im Abgasstrom vorhandenen Sauerstoff katalytisch an der Edelmetallbeschichtung des Absorbers 1 verbrennt, wodurch sich dessen Temperatur erhöht. Alternativ und/oder zusätzlich kann der metallische Trägerkörper des Absorbers 1 über einen Stromfluß (durch 9) elektrisch erhitzt werden (auch andere Temperaturerhöhungen, wie beispielsweise eine induktive Erhitzung des metallischen Trägerkörpers und/oder eine Abgasdrosselung sind möglich).

Sobald der Absorber 1 genügen erhitzt ist, wird ein fettes Gemisch im Abgas eingestellt, d. h. weiterhin Kraftstoff (über 12) eingedüst und/oder durch Einspritzen eines fetten Gemisches in den Zylinder. Hierbei wird vorteilhaft im Ansaugkanal 16 der Brennkraftmaschine 3 eine Drossel 17 über die Steuerung 4 geschlossen, so daß weniger Luft in die Verbrennungskraftmaschine 3 gelangt. Hierdurch reduziert sich der Sauerstoffanteil im Abgasstrom derart, daß das NOx und SOx aus der Absorptionsschicht freigegeben und das NOx auch gleich reduziert wird. Das Ende des Regenerierens kann zeitgesteuert ablaufen aber auch beispielsweise über die Exothermie der Reaktionstemperatur kontrolliert. In einer weiteren Ausgestaltung kann das Regenerieren, wie in der DE 43 42 062 A beschrieben, erfolgen, d. h. der Abgasstrom wird vor dem Absorber gedrosselt und insbesondere in einen Bypaß zum Absorber geführt.

Um eventuell noch vorhandene Kohlenwasserstoffe abzubauen, ist nach dem Absorber 1 die Lufteindüsung 13 vorgesehen, die während der Kraftstoffeindüsung (über 12) oder des Betreibens der Brennkraftmaschine mit einem fetten Gemisch von der Steuerung 4 in Betrieb gesetzt wird. Hierdurch werden eventuell noch vorhandene Kohlenwasserstoffe in dem nachgeschalteten Katalysator 8 zu Kohlendioxid und Wasser oxidiert.

Gewünschtenfalls kann die Kraftstoffeindüsung 12 entfallen, da über die Kraftstoffeinspritzung 7 in den Brennraum der Brennkraftmaschine ohne Schwierigkeiten eine genügende Anfettung des Abgasstromes erreicht werden kann.

Da beim Regenerieren die Leistung der Brennkraftmaschine 3 vermindert sein kann, können Maßnahmen vorgesehen werden, daß bei einem völligen Durchtreten des Gasstellmittels für die Brennkraftmaschine das Regenerieren zumindest für einen gewissen Zeitraum unterdrückt wird.

**P A T E N T A N S P R Ü C H E**

1. Fremdgezündete Brennkraftmaschine mit einem Abgasstrang, in dem ein Absorber mit einem Trägerkörper angeordnet ist, auf dem eine von einem Abgasstrom umspülbare Absorptionsschicht mit vergrößerter Oberfläche aufgebracht ist, die geeignet ist, mindestens ein Stickoxid (NOx) und/oder mindestens ein Oxid des Schwefels (SOx) reversibel zu absorbieren, und einer Steuerung, über die bei einer hohen Absorbertemperatur eine Regeneration des Absorbers durch Einstellen bestimmter Parameter des Abgasstroms erfolgt, dadurch gekennzeichnet, daß über die Steuerung ein Aufheizen des Absorbers erfolgt, um die Temperatur des Absorbers auf die für dessen Regeneration geeignete Temperatur zu bringen.
2. Fremdgezündete Brennkraftmaschine nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Trägerkörper aus Metall ist.
3. Fremdgezündete Brennkraftmaschine nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Metall ein Metallblech bzw. eine Metallfolie ist.
4. Fremdgezündete Brennkraftmaschine nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Trägerkörper aus Metall durch Beaufschlagung mit einem elektrischen Strom beheizbar ist.
5. Fremdgezündete Brennkraftmaschine nach einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Trägerkörper aus Metall eine Wandstärke  $\leq 0,1$  mm hat, insbesondere  $\leq 0,05$  mm.
6. Fremdgezündete Brennkraftmaschine nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Trägerkörper eine Vielzahl parallel verlaufender

Kanäle mit geschlossenem Querschnitt enthält, die innen die Absorptionsschicht aufweisen und durch die der Gasstrom führbar ist.

7. Fremdgezündete Brennkraftmaschine nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß mehrere der Kanäle zumindest über einen Abschnitt eine den Gasstrom verwirbelnde Struktur haben.
8. Fremdgezündete Brennkraftmaschine nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die den Gasstrom verwirbelnde Struktur ein Querschnittsänderung und/oder eine Wellung und/oder eine Verwindung bzw. Krümmung der Kanäle ist.
9. Fremdgezündete Brennkraftmaschine nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Absorber in Segmente unterteilt ist.
10. Fremdgezündete Brennkraftmaschine nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Segmente unterschiedliche Längen und/oder unterschiedliche Kanalquerschnitte und/oder unterschiedliche Zahl an Kanälen haben und/oder mindestens 50 cm voneinander beabstandet sind.
11. Fremdgezündete Brennkraftmaschine nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die vergrößerte Oberfläche mindestens  $20 \text{ m}^2/\text{g}$ , insbesondere mindestens  $40 \text{ m}^2/\text{g}$  und besonders vorteilhaft mindestens  $100 \text{ m}^2/\text{g}$  hat, bezogen auf die von dem Gasstrom erreichbare Masse der Absorptionsschicht.
12. Fremdgezündete Brennkraftmaschine nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Absorptionsschicht ein Aluminiumoxid, insbesondere  $\gamma$ -Aluminiumoxid enthält.
13. Fremdgezündete Brennkraftmaschine nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Absorptionsschicht ein Element aus der Gruppe der Alkalimetalle, Erdalkalimetalle, seltenen Erden, Lanthan, Titan, Kupfer und/oder Mangan enthält.

14. Fremdgezündete Brennkraftmaschine nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Absorptionsschicht mindestens eines der Elemente Barium, Natrium, Kalium enthält.
15. Fremdgezündete Brennkraftmaschine nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Absorptionsschicht NOx und/oder SOx aus einem Abgas einer mager betriebenen Verbrennungskraftmaschine bei Sauerstoffüberschuß absorbiert.
16. Fremdgezündete Brennkraftmaschine nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Absorptionsschicht NOx und/oder SOx in einer reduzierten Atmosphäre und/oder bei niedriger Sauerstoffkonzentration freisetzt.
17. Fremdgezündete Brennkraftmaschine nach Anspruch 15 und/oder 16, dadurch gekennzeichnet, daß eine Sauerstoffkonzentrations-Bestimmungseinrichtung, die die Sauerstoffkonzentration bzw. eine die Sauerstoffkonzentration enthaltende Größe ermittelt, vorgesehen ist, die die Sauerstoffkonzentration bzw. die diese enthaltende Größe als eine Eingangsgröße an die Steuerung gibt, die ein Beladen bzw. Entladen des Absorbers veranlaßt.
18. Fremdgezündete Brennkraftmaschine nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Absorptionsschicht NOx und/oder SOx bei erhöhter Temperatur freisetzt.
19. Fremdgezündete Brennkraftmaschine nach Anspruch 18, gekennzeichnet, durch eine Temperatur-Bestimmungseinrichtung, die die Temperatur bzw. eine die Temperatur enthaltende Größe des Gasstroms und/oder der Absorptionsschicht und/oder des Trägerkörpers ermittelt und die die Temperatur bzw. die diese enthaltende Größe als Eingangsgröße an die Steuerung gibt, die ein Beladen bzw. Entladen des Absorbers veranlaßt.
20. Fremdgezündete Brennkraftmaschine nach Anspruch 17 und 19, dadurch gekennzeichnet, daß die Steuerung die Sauerstoffkonzentration und die Temperatur bzw. die diese enthaltenden Größen als Eingangsgrößen hat.

21. Fremdgezündete Brennkraftmaschine nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Absorptionsschicht eine Dicke von mindestens 50 µm in Keramiken und mindestens 25 µm auf einem Metallträger hat.
22. Fremdgezündete Brennkraftmaschine nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Absorptionsschicht im washcoat ist.
23. Fremdgezündete Brennkraftmaschine nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Absorptionsschicht mindestens ein Edelmetall trägt.
24. Fremdgezündete Brennkraftmaschine nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß die Absorptionsschicht mit dem Edelmetall einen Oxidationskatalysator bzw. einen Dreiwegekatalysator bildet.
25. Fremdgezündete Brennkraftmaschine nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Absorptionsschicht ein Porenvolumen von mindestens 0,2 cm<sup>3</sup>/g hat, bezüglich der von dem Gasstrom anströmbarer Masse.
26. Fremdgezündete Brennkraftmaschine nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß dem Absorber ein Oxidationskatalysator, insbesondere ein Dreiwegekatalysator als eigenständige Einheit vor- und/oder nachgeschaltet ist.
27. Verfahren zum Entfernen mindestens eines Stickoxides (NOx) aus dem Abgasstrom einer fremdgezündeten Verbrennungskraftmaschine mit den Schritten:
  - Betreiben der Verbrennungskraftmaschine unter Bildung eines sauerstoffhaltigen Abgasstromes;
  - Führen des sauerstoffhaltigen Abgasstromes über eine Einrichtung mit einem Sorbens für NOx, das in der Einrichtung auf einem Trägerkörper angeordnet ist;
  - Speichern des NOx mit dem Sorbens;

- Erhitzen des Sorbens mindestens auf eine vorbestimmte Temperatur während des Betriebs der Verbrennungskraftmaschine vor, gleichzeitig oder nach
- Bilden eines sauerstoffarmen Abgasstroms bzw. eines Abgasstroms mit einem stöchiometrischen Überschuß an Reduktionsmittel;
- Desorbieren des NOx von dem Sorbens unter Reduktion des NOx in dem sauerstoffarmen Abgasstrom bzw. in dem Abgasstrom mit einem stöchiometrischen Überschuß an Reduktionsmittel während das Sorbens mindestens die vorbestimmte Temperatur hat;
- Bilden wieder eines sauerstoffhaltigen Abgasstroms;
- Beenden des Erhitzen des Sorbens auf die vorbestimmte Temperatur vor, gleichzeitig oder nach dem vorhergenannten Schritt; und
- Wiederholen der Schritte ab: Speichern des NOx mit dem Sorbens.

28. Verfahren nach Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, daß das Erhitzen des Sorbens durch eine Kraftstoffeinspritzung in den Abgasstrom und insbesondere katalytische Verbrennung desselben und/oder durch Veränderung des Betriebszustandes der Verbrennungskraftmaschine und/oder durch eine elektrische Beheizung des Sorbens und/oder durch eine Brennerbeheizung des Abgasstromes erreicht wird.

29. Verfahren nach Anspruch 27 oder 28, dadurch gekennzeichnet, daß vor dem Schritt:

- Erhitzen des Sorbens mindestens auf eine vorbestimmte Temperatur während des Betriebs der Verbrennungskraftmaschine,

ein Schritt:

- Ermitteln, ob das Sorbens und/oder eine in Temperaturbeziehung zu dem Sorbens stehende Sache mindestens die vorbestimmte Temperatur hat,

durchgeführt wird, und daß die Schritte:

- Erhitzen des Sorbens mindestens auf eine vorbestimmte Temperatur während des Betriebs der Verbrennungskraftmaschine, und
- Beenden des Erhitzens des Sorbens mindestens auf eine vorbestimmte Temperatur während des Betriebs der Verbrennungskraftmaschine,

entfallen, wenn bei dem Ermitteln festgestellt wird, daß das Sorbens und/oder die in Temperaturbeziehung zu dem Sorbens stehende Sache mindestens die vorbestimmte Temperatur hat.

30. Verfahren nach einem der Ansprüche 27 bis 29, dadurch gekennzeichnet, daß ein Trägerkörper aus Metall eingesetzt wird.
31. Verfahren nach einem der Ansprüche 27 bis 30, dadurch gekennzeichnet, daß neben NOx auch mindestens ein Oxid des Schwefels (SOx) während der Verfahrensschritte von dem Sorbens gespeichert bzw. desorbiert wird.
32. Verfahren nach einem der Ansprüche 27 bis 31, dadurch gekennzeichnet, daß das Desorbieren zeit- und/oder beladungsabhängig von dem Sorbens erfolgt.
33. Verfahren nach einem der Ansprüche 27 bis 32, dadurch gekennzeichnet, daß als Sorbens ein Absorbens eingesetzt wird.
34. Verfahren nach Anspruch 33, dadurch gekennzeichnet, daß das Absorbens  $\gamma$ -Aluminiumoxid und mindestens ein Element aus der Gruppe der Alkalimetalle, Erdalkalimetalle, seltenen Erden und/oder Lanthan enthält.
35. Verfahren nach einem der Ansprüche 27 bis 34, dadurch gekennzeichnet, daß der Abgasstrom turbulent über das Sorbens geführt wird.

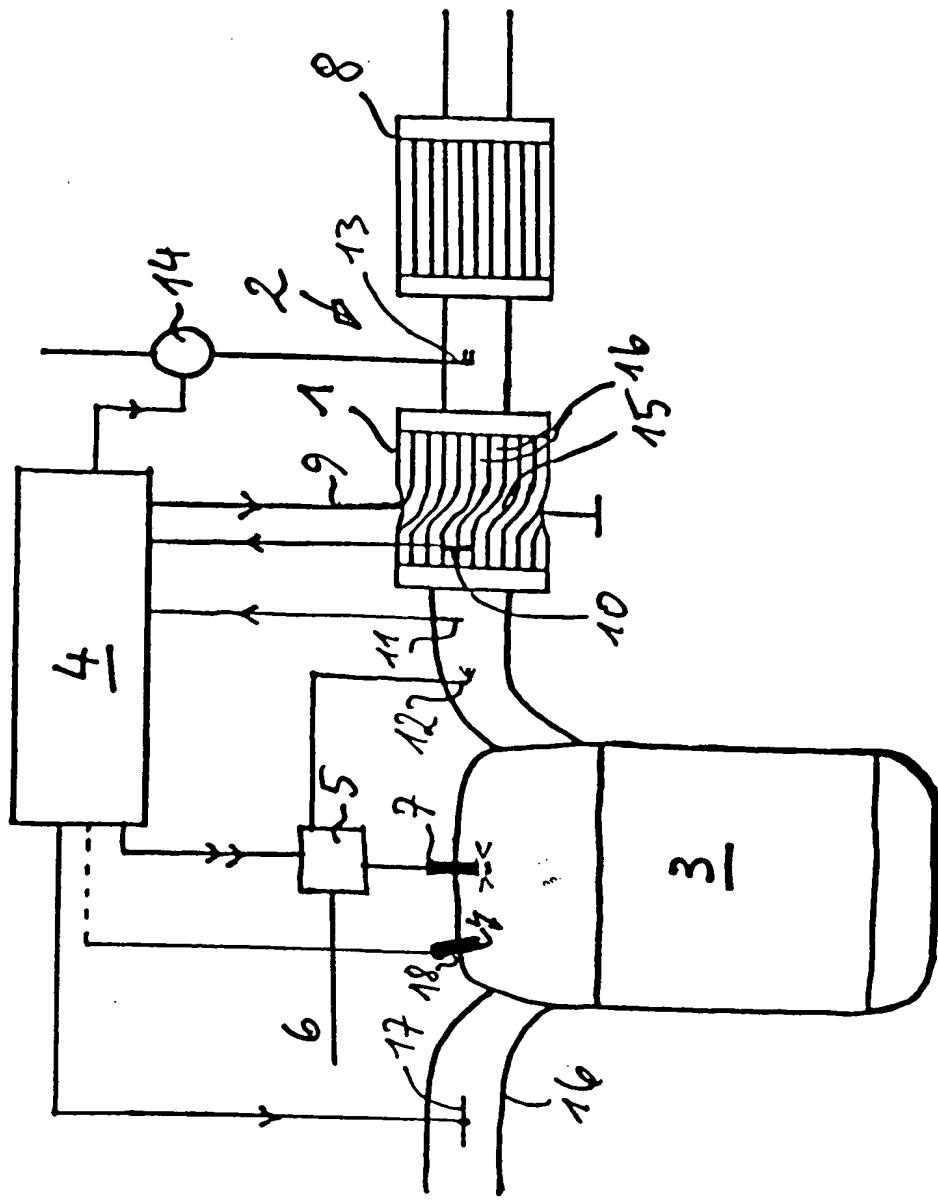
36. Verfahren nach einem der Ansprüche 27 bis 35, dadurch gekennzeichnet, daß der Abgasstrom über einen das Sorbens tragenden Trägerkörper mit einer Vielzahl parallel verlaufender Kanäle geführt wird.
37. Verfahren nach Anspruch 36, dadurch gekennzeichnet, daß der Abgasstrom über einen oder mehrere das Sorbens tragende Trägerkörper mit einer unterschiedlichen Zahl an Kanälen und/oder mit Kanälen unterschiedlichen Strömungsdurchmessers und/oder über mindestens 50 cm voneinander beabstandete das Sorbens tragende Trägerkörper geführt wird.
38. Verfahren nach Anspruch 36 oder 37, dadurch gekennzeichnet, daß der Abgasstrom über einen das Sorbens tragenden Trägerkörper mit verwundenen oder gekrümmten Kanälen geführt wird.

## Z U S A M M E N F A S S U N G

### **Fremdgezündete Brennkraftmaschine mit einem NOx-Absorber**

NOx-Absorber sind bislang nur bei Ottomotoren mit einer hohen Abgastemperatur einsetzbar, da die Regeneration des Absorbers eine hohe Temperatur erfordert. Durch Einsatz eines Metallfolienträgerkörpers für die Absorptionsschicht sowie Einbringen eines Kraftstoffgemisches in den Abgasstrang wird eine katalytische Oxidation an dem Absorber und damit einhergehend eine Temperaturerhöhung erreicht, so daß auch beim Einsatz verbrauchsoptimierter Brennkraftmaschinen (3) eine gute Desorption des Absorbers (1) erreicht wird.

Figur.



15



Creation date: 11-12-2003  
Indexing Officer: KBELAY - KIDIST BELAY  
Team: OIPEBackFileIndexing  
Dossier: 09252507

Legal Date: 04-16-1999

No.	Doccode	Number of pages
1	FRPR	1
2	LET.	1

Total number of pages: 2

Remarks:

Order of re-scan issued on .....